

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP7230881

Publication date: 1995-08-29

Inventor: NAKAGAWA SHINJI; NAKANO TATSUO; KATO KAZUO

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: C09K11/06; H05B33/22; C09K11/06; H05B33/22;
(IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06

- european:

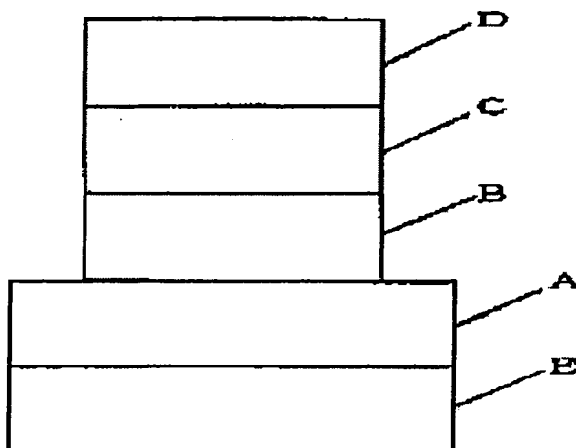
Application number: JP19940019412 19940216

Priority number(s): JP19940019412 19940216

Report a data error here

Abstract of JP7230881

PURPOSE: To enhance heat resistance and light emitting brightness characteristics by forming an electron hole transporting layer to form an organic electroluminescent element as a prescribed thin film. **CONSTITUTION:** A positive electrode A of a transparent electrode, an electron hole transporting layer B, a light emitting layer C and a negative electrode D are layered on a transparent board E, and an organic electroluminescent element is formed. This layer B is composed of a thermal decomposition polyimide thin film containing Si in a structure formed by thermal decomposition after a polyimide thin film is formed. Thereby, an organic electroluminescent element whose heat resistance and light emitting brightness characteristics are enhanced more than a luminescent element having a hole transporting layer composed of a polyimide thin film, is formed.



(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平7-230881
(43)【公開日】平成7年(1995)8月29日
(54)【発明の名称】有機電界発光素子
(51)【国際特許分類第6版】

H05B 33/22

C09K 11/06

Z 9159-4H

【審査請求】未請求**【請求項の数】2****【出願形態】OL****【全頁数】6**

(21)【出願番号】特願平6-19412

(22)【出願日】平成6年(1994)2月16日

(71)【出願人】

【識別番号】000003296**【氏名又は名称】電気化学工業株式会社****【住所又は居所】東京都千代田区有楽町1丁目4番1号**

(72)【発明者】

【氏名】中川 信治**【住所又は居所】東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内**

(72)【発明者】

【氏名】中野 辰夫**【住所又は居所】東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内**

(72)【発明者】

【氏名】加藤 和男**【住所又は居所】東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内**

(57)【要約】(修正有)**【目的】耐熱性及び発光輝度特性の優れた有機電界発光素子を得る。****【構成】**少なくとも一方が透明電極Aからなる陽極と陰極Dの間に、少なくとも正孔輸送層及び発光層Cを含む有機電界発光素子において、前記正孔輸送層が、熱分解ポリイミド薄膜からなる有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**少なくとも一方が透明電極からなる陽極と陰極の間に、少なくとも正孔輸送層及び発光層を含む有機電界発光素子において、前記正孔輸送層が、熱分解ポリイミド薄膜からなることを特徴とする有機電界発光素子。**【請求項2】**正孔輸送層が、その構造中にSiを含有している熱分解ポリイミド薄膜であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平面光源や表示装置に利用される有機電界発光素子に関し、特にその正孔輸送層において、耐熱性及び正孔輸送能の優れた有機材料を用いた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、有機化合物を原料とした電界発光素子は、安価な大面積のフルカラー表示装置を実現するものとして注目を集めている。例えば、アントラセンやペリレン等の縮合多環芳香族系化合物を原料として、LB膜法や真空蒸着法で薄膜化した有機電界発光素子が開発され、その発光特性が注目されている。最近、Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p.913, (1987)にて、有機薄膜層を正孔輸送層と発光層の2層構造にした新しいタイプの有機電界発光素子が報告され、駆動電圧6～7Vで、数100cd/m²の輝度が得られることが示されている。この2層構造型有機電界発光素子の正孔輸送層には、正孔輸送能の大きいトリフェニルアミン誘導体がよく用いられている。しかしながら、トリフェニルアミン誘導体は、正孔輸送能は大きい、ガラス転移温度が90℃以下であるため、耐熱性が小さく、このため有機電界発光素子の発光時に生じる発熱により、素子劣化が起こり、素子寿命が短いという問題があった。特開平4-93389号公報に、有機電界発光素子の耐熱性を向上させるために、正孔輸送層に耐熱性の優れたポリイミドを使用した例が開示されているが、ポリイミド自体は正孔輸送能が小さいため、ポリイミド膜を正孔輸送層に用いた有機電界発光素子は、発光輝度特性が印加電圧25Vで約500cd/m²と低く、実用上問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機電界発光素子において、耐熱性及び発光輝度特性の優れた有機電界発光素子を提供することを目的とするものである。本発明者らは、電極間に、少なくとも正孔輸送層及び発光層を含む有機電界発光素子において、前記正孔輸送層の耐熱性及び正孔輸送能を向上させるべく、鋭意検討した結果、正孔輸送層としてポリイミド薄膜を真空中で加熱処理した薄膜、すなわち、熱分解ポリイミド薄膜を用いること、さらに、この熱分解ポリイミド薄膜がその構造中にSiを含有している熱分解ポリイミド薄膜から構成されることによって、耐熱性及び発光輝度特性の優れた有機電界発光素子が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決する手段】すなわち、本発明の第1の発明は、少なくとも一方が透明電極からなる陽極と陰極の間に、少なくとも正孔輸送層及び発光層を含む有機電界発光素子において、前記正孔輸送層が、熱分解ポリイミド薄膜からなることを特徴とする有機電界発光素子であり、本発明の第2の発明は、正孔輸送層が、その構造中にSiを含有している熱分解ポリイミド薄膜であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、少なくとも陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、及び陰極を基本構成としている。本発明の有機電界発光素子の構成は、必要に応じて、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を設けても良い。また、必要に応じて、発光層と陰極との間に電子輸送層を設けても良い。更に、上記各層間に、上記組合せからなる物質の混合層または該組合せからなる物質の成分が連続して変化する濃度傾斜層を設けても良い。

【0006】次に、図1に示した本発明の有機電界発光素子の断面構造を用いて、具体的に説明する。ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、陽極となる透明電極を形成する。この透明電極の材料としては導電性の金属酸化物、半透明の金属薄膜が用いられる。具体的には金、白金、パラジウム等の金属薄膜または錫、錫・ドーパ・酸化インジウム等の酸化物薄膜が用いられる。薄膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。ついで、必要に応じて、この上に正孔注入層を設けても良い。正孔注入層に用いられる正孔注入材料の代表的な具体例としては、銅フタロシアニン、1×10⁻³torr程度の真空中において800℃程度の温度で熱処理を行ったエポキシ薄膜等があるが、これらに限られるものではない。

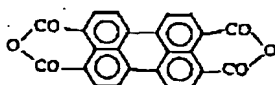
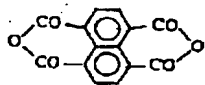
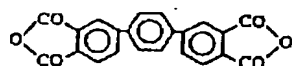
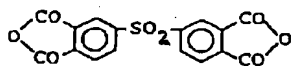
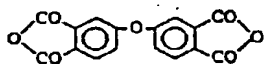
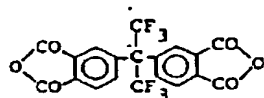
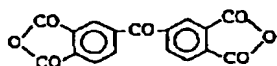
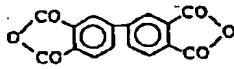
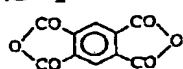
【0007】ついで、この上に正孔輸送層である熱分解ポリイミド薄膜層を形成するが、この熱分解ポリイミド薄膜はポリイミド薄膜を形成した後、熱分解することにより形成される。ポリイミド薄膜は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物が反応して生成したポリアミド酸薄膜を、硬化したものが好ましい。ポリアミド酸薄膜の形成方法としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を真空共蒸着法を用いて製膜する方法、或いは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを混合した溶液をスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法等を用いて製膜する方法がある。広い面積に均一な薄膜を形成するという点において真空共蒸着法が特に好ましい。ポリアミド酸薄膜中のテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の重量比は30:1～1:30の範囲が好ましく、特に10:1～1:10の範囲が好ましい。ポリアミド酸薄

膜形成後、硬化処理を行い、ポリイミド薄膜を形成するが、硬化処理は空气中、250℃～450℃で行うことが好ましい。以上により、ポリイミド薄膜層が形成される。

【0008】次に、ポリイミド薄膜を真空中で熱分解することにより、熱分解ポリイミド薄膜が形成される。熱分解の温度は、500℃～1000℃が好ましい。熱分解ポリイミド薄膜の膜厚としては、好ましくは10 Å～1,000 Åであり、特に好ましくは20 Å～2000 Åの範囲である。熱分解ポリイミドの構造についてはChem. Eng. News, July 26, p. 37 (1965)に言及されているとおり、ポリイミド薄膜の熱分解によって、環化が進み、電子雲が二次元的に広がり、半導体の性質が増加する構造と考えられる。本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、下記化学式に示すものを挙げることができるが、これらの化合物は代表的な例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0009】

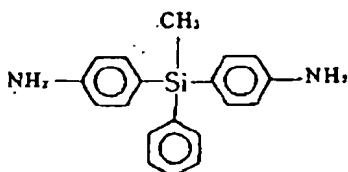
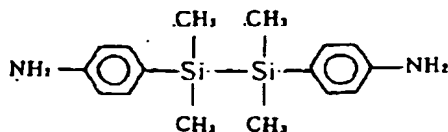
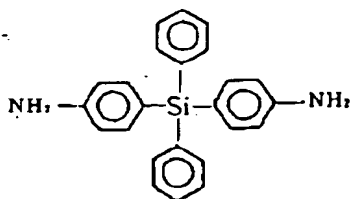
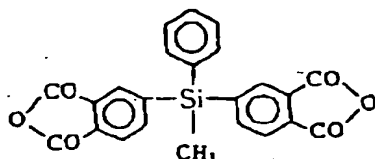
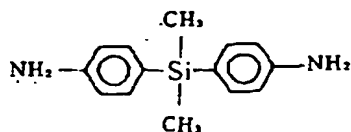
【化1】



本発明において、ジアミン化合物の具体例としては、下記化学式に示すものを挙げることができるが、これらの化合物は代表的な例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0010】

【化2】

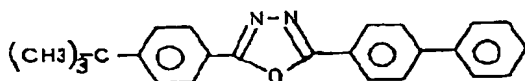


【0015】ついで、熱分解ポリイミド薄膜層の上に、発光層を形成する。発光層に用いられる発光材料については、特に制限されることなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択し使用できる。電子輸送層を設けない場合は、発光層には電子輸送能を有する発光材料を用いることが好ましい。電子輸送能を有する発光材料の具体例としては、トリス(8-オキシキノリネート)アルミニウム(Alq3と略す)等が挙げられる。発光材料の電子輸送能が乏しい場合は、電子輸送能を持つ有機または無機半導体の電子輸送材料を電子注入輸送層としてこの発光層上に設けることが好ましい。電子輸送材料としては従来公知の物から選択し使用できる。よく用いられる電子輸送材料にオキサジアゾール誘導体、無定形n型シリコン等があり、具体的には、下記の化学式に示すPBD及びOXDが挙げられる。

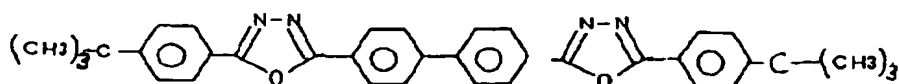
【0016】

【化5】

PBD.



OXD



【0017】前記発光層及び前記電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、スパインコーティング法、キャスト法、ディッピング法等がある。なお、均一な薄膜を形成するという点において、真空蒸着法が好ましい。また、前記発光層及び前記電子輸送層は、少なくともピンホールが発生しないような膜厚である必要がある反面、余り厚いと、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。従って、前記発光層及び前記電子

輸送層の膜厚は、好ましくは $10\text{ \AA} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50\text{ \AA} \sim 2000\text{ \AA}$ である。ついで、前記発光層もしくは前記電子輸送層の上に陰極を設けるが、陰極を形成する物質の具体例としてはAl、In、Mg等の金属、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が挙げられる。真空蒸着やスパッタ膜が形成できる固体金属であれば、単独金属薄膜でも共蒸着合金でも用いられる。この中で仕事関数が小さいものが特に好ましい。このようにして本発明の有機電界発光素子を製造する。

【0018】

【実施例】以下、実施例にて、更に詳細に説明する。

【0019】実施例1 1000 \AA のITO(錫・ドーパ・酸化インジウム)膜が形成された透明電極付きガラス透明基板E(松崎真空社製)を用い、この基板をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、オープン中、 500°C で加熱処理し、陽極Aとした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $1 \times 10^{-5}\text{ torr}$ の真空中で、ITO膜上に、テトラカルボン酸二無水物として無水ピロメリット酸(半井化学薬品(株)製)とジアミン化合物としてビス(4-ジアミノジフェニル)ジフェニルシラン(有機合成薬品工業(株)製)を蒸着速度比で1:1にて、 650 \AA 共蒸着した。その後、真空装置から取り出し、オープン中、 350°C で1時間、硬化処理し、ポリイミド薄膜を形成した。更に、このポリイミド薄膜を $1 \times 10^{-3}\text{ torr}$ の真空中 800°C で1時間加熱し、熱分解ポリイミド薄膜層Bを形成した。

【0020】この熱分解ポリイミド薄膜層を設けた透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $8 \times 10^{-6}\text{ torr}$ の真空度で発光材料のトリス(8-オキシキノリネート)アルミニウム(Alq_3)を 650 \AA 蒸着し、発光層Cとした。更に、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)を10:1の原子比で 2870 \AA 共蒸着し陰極Dとし有機電界発光素子を作成した。この有機電界発光素子を直流で駆動した結果、緑色の発光が観察された。駆動電圧 12 V において発光輝度は 3500 cd/m^2 であった。また、発光表面も均一であった。

【0021】比較例1 実施例1において、ポリイミド薄膜の真空中での熱分解を行わないこと以外は同様の操作で有機電界発光素子を作成した。この操作により、熱分解ポリイミド薄膜層の替わりに、ポリイミド薄膜層を設けた有機電界発光素子が形成された。この有機電界発光素子を直流で駆動した結果、緑色の発光が観察された。駆動電圧 19 V において発光輝度は 290 cd/m^2 であった。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、有機電界発光素子の正孔輸送層に本発明の熱分解ポリイミド薄膜を用いることにより、更に、前記熱分解ポリイミド薄膜として、その構造中にSiを含有している熱分解ポリイミド薄膜を用いることにより、従来の有機電界発光素子に比較して、耐熱性及び発光輝度特性を向上することができた。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の断面構造を示す。

【符号の説明】

- A : 陽極(透明電極)
- B : 熱分解ポリイミド薄膜層
- C : 発光層
- D : 陰極
- E : 透明基板

図面

【図1】

